

⑤① Int. Cl. ³ = Int. Cl. ²Int. Cl. ²:**C 07 D 487/04**①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

D 06 L 3/12

C 11 D 3/42

DEUTSCHES PATENTAMT**DE 30 01 424 A 1**

⑪

Offenlegungsschrift 30 01 424

⑫

Aktenzeichen:

P 30 01 424.5

⑬

Anmeldetag:

16. 1. 80

⑭

Offenlegungstag:

31. 7. 80

⑮

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

19. 1. 79 Schweiz 564-79

Zeigen Fluoreszenz (S. 22)

⑯

Bezeichnung:

v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine

(keine exp. Daten zu Fluoresz.)

㉑

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

㉒

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
 Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
 Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓

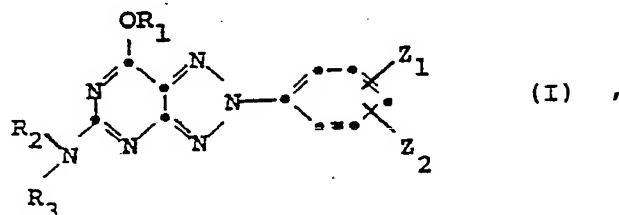
Erfinder:

Fletcher, Ian John, Dr., Magden (Schweiz)

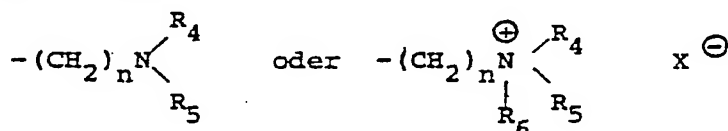
DE 30 01 424 A 1

Patentansprüche

1. v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel

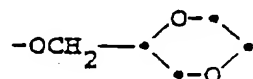


worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel



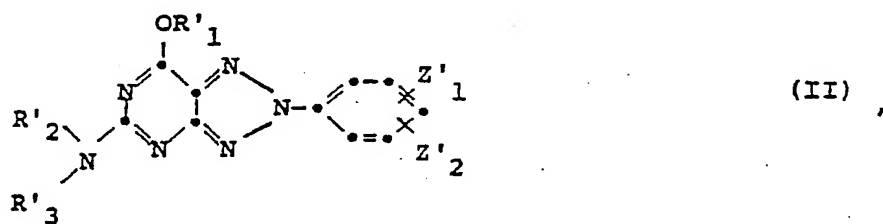
worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 und X^- für ein Anion stehen, R_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Dialkylaminoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome als Ringglieder enthalten kann, Z_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder die Gruppe

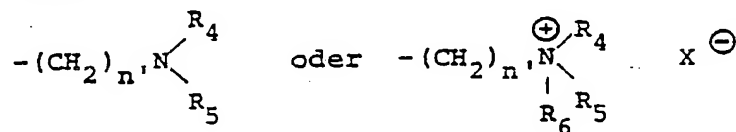


Z₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen oder Z₁ und Z₂ in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

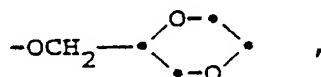
2. v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine nach Anspruch 1 der Formel



worin R'₁ Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-alkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Fluor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel

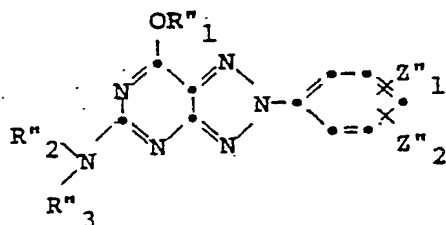


worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 und X^{\ominus} für ein Anion stehen, R'_2 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R'_2 und R'_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom als Ringglied enthalten kann, Z'_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl-oxy, Phenäthoxy, Chlor, Brom, Fluor, Phenoxy, Phenoxypropoxy oder die Gruppe



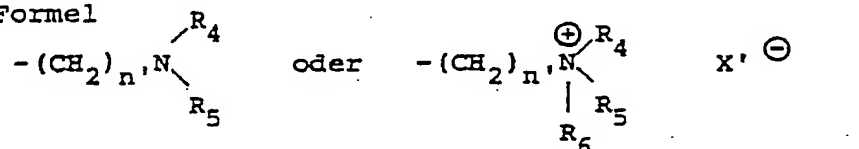
Z'_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor, Brom oder Fluor oder Z'_1 und Z'_2 in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

3. v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine nach Anspruch 2 der Formel



(III)

worin R''_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Chlorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl oder eine Gruppe der Formel



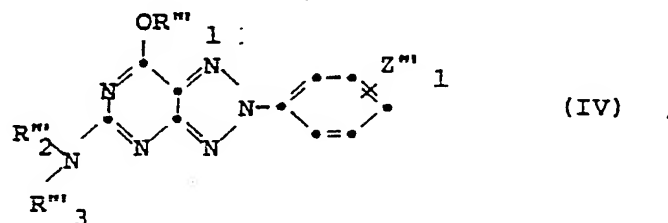
worin n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $X' \ominus$ für ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenylsulfonation stehen,

R''_2 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R''_3

Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R''_2 und R''_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, den Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring,

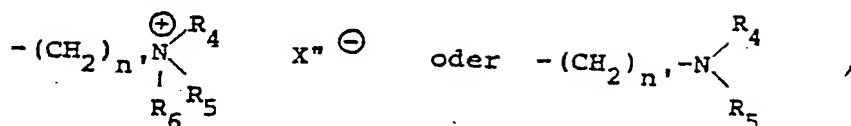
Z''_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Chlor oder Phenoxy, Z''_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder Z''_1 und Z''_2 zusammen in 3,4-Stellung den Methylendioxy-, Äthyldioxy- oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

4. v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine nach Anspruch 3 der Formel



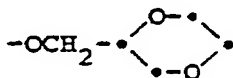
worin R'''_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl

oder eine Gruppe der Formel



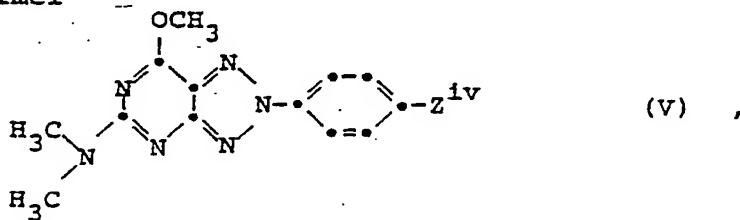
worin n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei R₆ vorzugsweise Methyl bedeutet, und x" ⊖ für ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Methylsulfat-, Aethylsulfat- oder Phenylsulfonation stehen, R'''₂ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R'''₃ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

oder R''_2 und R''_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, den Morpholin- oder Piperidinring und Z''_1 Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel.



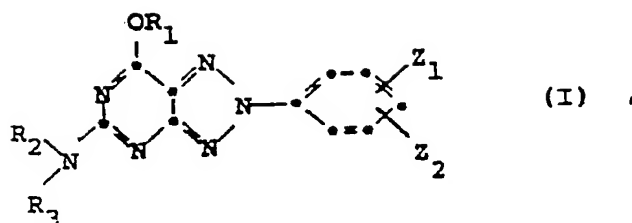
bedeuten.

5. v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine nach Anspruch 4
der Formel

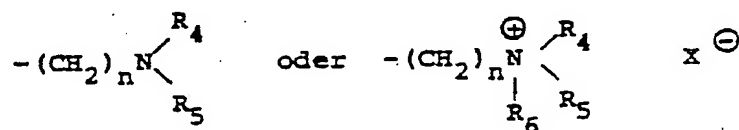


worin Z^{iv} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder Methoxyäthyl bedeutet.

6. Verfahren zur Herstellung von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel

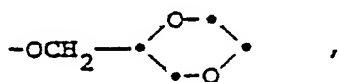


worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel

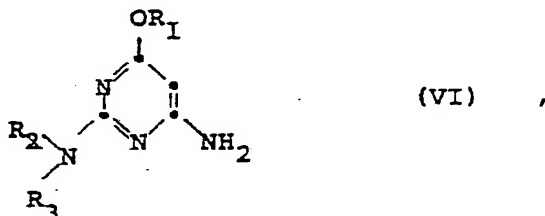


worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 und X^- für ein Anion stehen, R_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Dialkylaminoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome als Ringglieder enthalten kann, Z_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

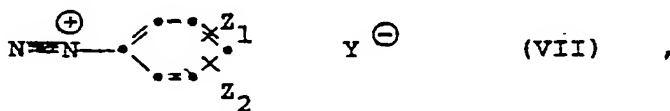
Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder die Gruppe



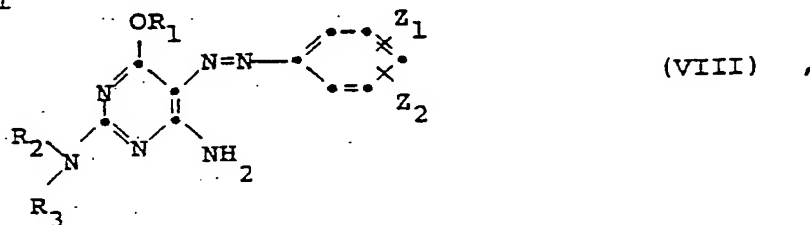
Z_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen oder Z_1 und Z_2 in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methylendioxymethylenoxyrest bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel

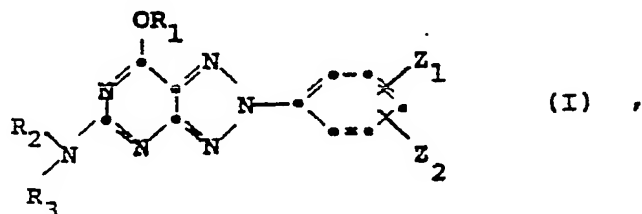


worin Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Y^- ein Anion bedeutet, kuppelt und die erhaltene Azoverbindung der Formel

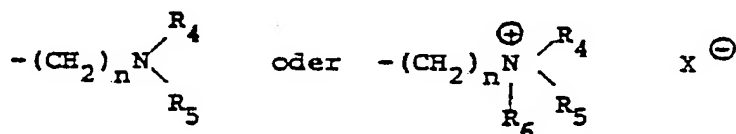


worin R_1 , R_2 , R_3 , Z_1 und Z_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem oxidativen Ringschluss unterwirft.

7. Verfahren zur Herstellung von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel

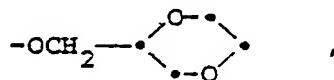


worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl oder Hydroxyalkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel

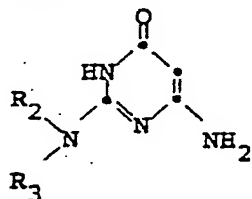


worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 und X^- für ein Anion stehen, R_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Dialkylaminoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome als Ringglieder enthalten kann, Z_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder die Gruppe



Z_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen oder Z_1 und Z_2 in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methyleneoxymethyleneoxyrest bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel

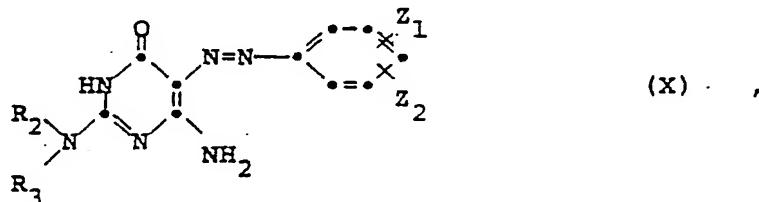


(IX)

worin R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel

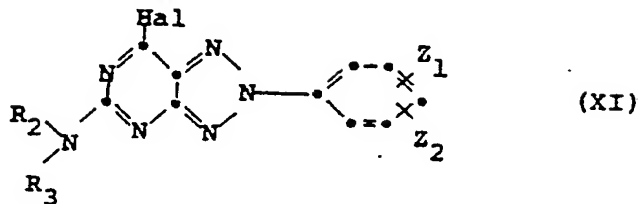


worin Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Y^- ein Anion bedeutet, kuppelt, die erhaltene Azoverbindung der Formel



einem oxidativen Ringschluss unterwirft, das entstandene Triazolylpyrimidon halogeniert und die so erhaltene Ver-

bindung der Formel



worin R_2 , R_3 , Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Hal ein Halogenatom bedeutet, mit einem Alkoholat bzw. Phenolat der Formel MOR_1 , worin R_1 wie oben definiert ist und M ein Alkalimetallatom bedeutet, umgesetzt.

8. Verwendung von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der im Anspruch 1 definierten Formel als optische Aufhellmittel für organische Materialien, vor allem für Polyamid, Celluloseacetat, Celluloseetriacetat, Polyester und Polyvinylchlorid, insbesondere für Polyamid.

9. Verwendung nach Anspruch 8 als optische Aufhellmittel im Waschbad.

10. Waschmittel, enthaltend neben üblichen Waschmittelbestandteilen ein oder mehrere v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der im Anspruch 1 definierten Formel.

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE 3001424

8000 München 2 · Bräuhäusstraße 4 · Telefon Semmel-Nr. 22 53 41 · Telegramme Zumpat · Telex 5 29 979

- 11 -

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

Case 1-12193/ =

v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine, deren Herstellung sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von hochmolekularen organischen Materialien.

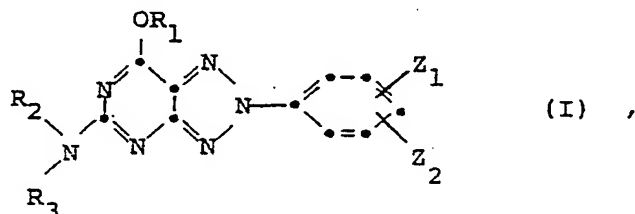
v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine, insbesondere solche, die am Triazolring mit einem Phenylrest substituiert sind, sind aus der Literatur bekannt. Siehe dazu J. Am.Chem.Soc. 72 (1950), 1816-1818, J.Am.Chem.Soc. 76 (1954), 2263-2265, J.Pharmacy and Pharmacol. 9 (1957), 46-67, US Patent 2,543,333, US Patent 2,995,525. Einige v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine bzw. -pyrimidone sind auch als optische Aufheller bekannt. Siehe dazu US-Patentschrift 3,817,990, DE-OS 2,749,902, DE-OS 2,554,027, FR-Patentschrift 2,099,153.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine ausgewählte Gruppe von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen, die in bestimmter Weise substituiert sind, besonders günstige Aufhelleigenschaften besitzt. Man erreicht mit den neuen Verbindungen auch auf Polyester gute Aufhelleffekte,

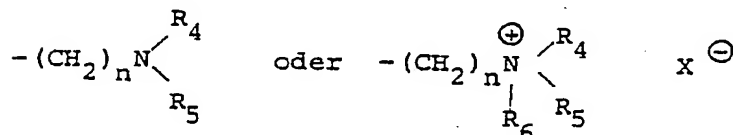
030031/0696

die mit den Verbindungen des oben zitierten Standes der Technik nicht erzielt werden konnten.

Die neuen v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine entsprechen der Formel



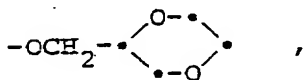
worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel



worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 und X^{\ominus} für ein Anion stehen, R_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Dialkylaminoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, R_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome als Ringglieder enthalten kann, Z_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy

- 3 -

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder die Gruppe



Z_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen oder Z_1 und Z_2 in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

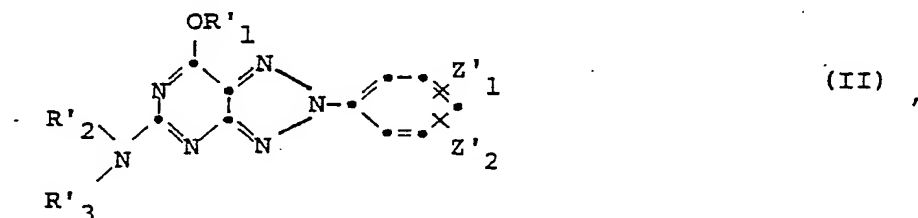
Alkylgruppen R_1 , R_2 und R_3 haben vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Eine substituierte Phenylgruppe R_1 trägt vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere eine der oben angegebenen Gruppen.

Unter Halogen sind alle Halogenatome zu verstehen, insbesondere jedoch Chlor, Fluor und Brom, vorzugsweise Chlor.

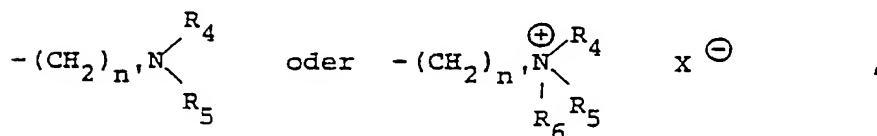
Das Anion X^\ominus ist das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, das vorzugsweise durch Quaternierung eingeführt wird. Beispiele für solche Anionen sind Halogenid-, Alkylsulfonat-, Phenylsulfonat-, oder durch Halogen und/oder niedere Alkylgruppen substituierte Phenylsulfonationen. Bevorzugte Anionen sind Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Äthylsulfat-, Phenylsulfonat-, Chlorphenylsulfonat-, und Methylphenylsulfonationen. Bevorzugt ist einer der Reste R_4 , R_5 und R_6 in einer quaternierten Gruppe R_1 Methyl und das Anion X^\ominus das Methylsulfation.

Sofern 5- oder 6-gliedrige gesättigte heterocyclische Ringe, die R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom bilden können, noch ein weiteres Heteroatom im Ring enthalten, so ist dies vorzugsweise ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom. Beispiele für derartige Heterocyclen sind Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin und Morpholin, die unsubstituiert oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sein können. Piperazinringe können in 4-Stellung durch Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert oder auch quaterniert sein. Besonders bevorzugte Heterocyclen sind hierbei der unsubstituierte Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring.

Von Bedeutung im Rahmen der Verbindungen der Formel I sind solche der Formel



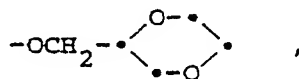
worin R'_1 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Chlor, Fluor, Brom, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel



worin R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 und X^- für ein Anion stehen,

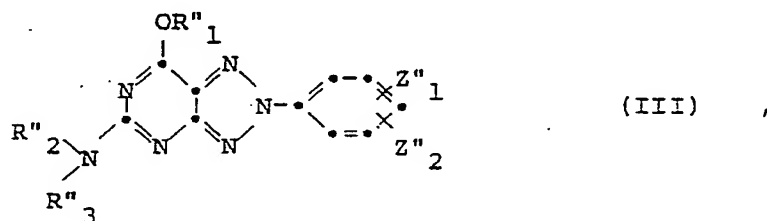
R'_2 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl

mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder R'_2 und R'_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Ring, der gegebenenfalls noch ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom als Ringglied enthalten kann, Z'_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Chlor, Brom, Fluor, Phenoxy, Phenoxypropoxy oder die Gruppe

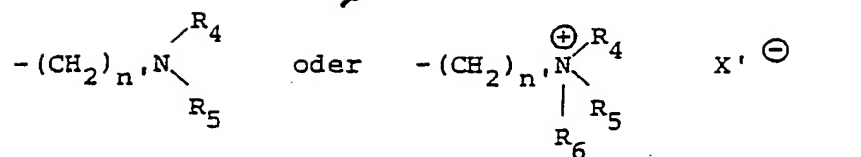


Z'_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor, Brom oder Fluor oder Z'_1 und Z'_2 in ortho-Stellung zueinander zusammen auch den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methyleneoxymethyleneoxyrest bedeuten.

Von besonderem praktischem Interesse sind v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel



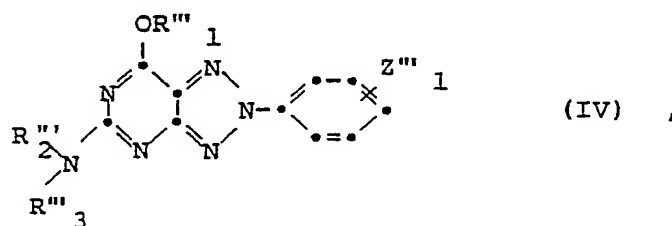
worin R''_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Chlorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl oder eine Gruppe der Formel



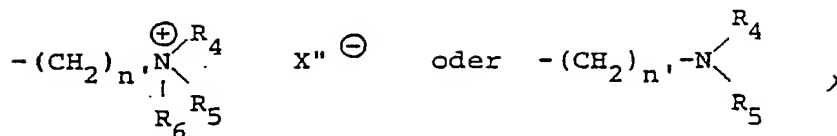
worin n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander jeweils für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X'^- für ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenylsulfonation stehen,

R''_2 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R''_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R''_2 und R''_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, den Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring, Z''_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Chlor, oder Phenoxy, Z''_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder Z''_1 und Z''_2 zusammen in 3,4-Stellung den Methylendioxy-, Äthylendioxy- oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

Bevorzugt sind hierbei die v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel



worin R'''_1 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder eine Gruppe der Formel

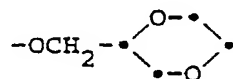


worin n' für eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei R_6 vorzugsweise Methyl bedeutet, und $\text{X}'' \ominus$ für ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Methylsulfat-, Äthylsulfat- oder Phenylsulfonation stehen,

R'''_2 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

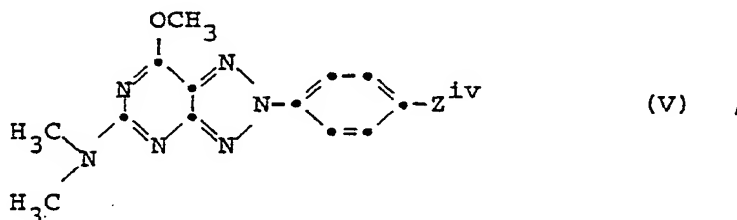
R'''_3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R'''_2 und R'''_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, den Morpholin- oder Piperidinring

und Z'''_1 Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel



bedeuten, insbesondere

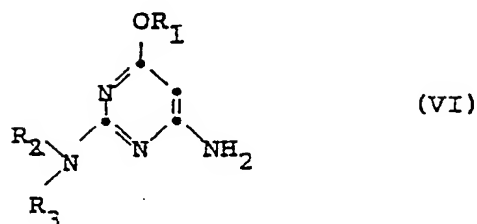
solche der Formel



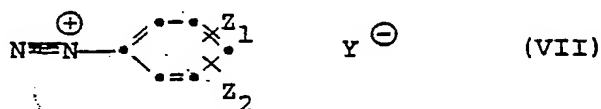
worin Z^{iv} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder Methoxyäthyl bedeutet.

Die neuen v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel (I) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie können beispielsweise dadurch erhal-

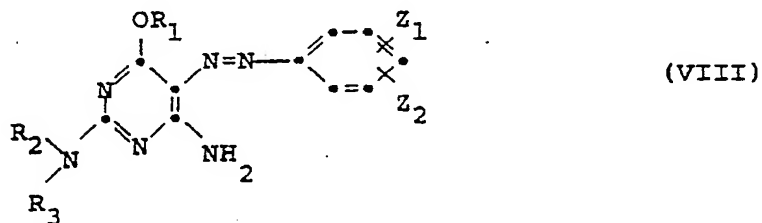
ten werden, dass man ein Amin der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel

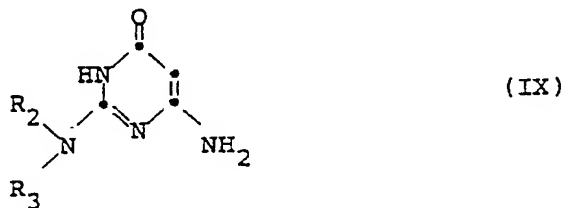


worin Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Y^\ominus ein Anion bedeutet, kuppelt und die erhaltene Azoverbindung der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 , Z_1 und Z_2 die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem oxidativen Ringschluss unterwirft.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) besteht darin, dass man ein Amin der Formel

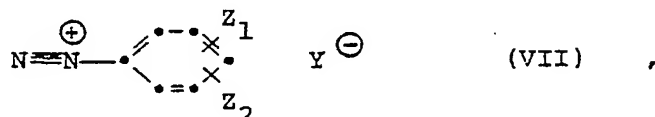


- 9 -

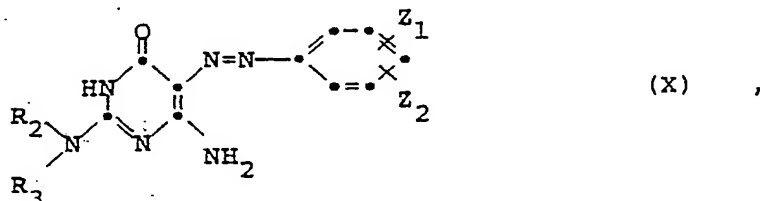
19

3001424

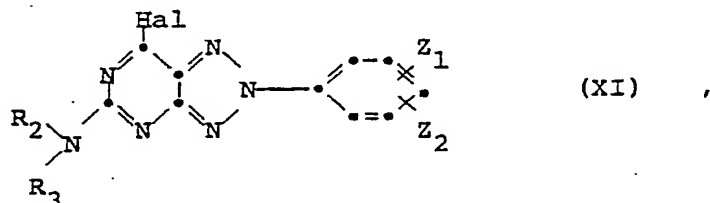
worin R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben,
mit einem Diazoniumsalz der Formel



worin Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Y^- ein Anion
bedeutet, kuppelt, die erhaltene Azoverbindung der Formel



einem oxidativen Ringschluss unterwirft, das entstandene
Triazolylpyrimidon halogeniert und die so erhaltene Ver-
bindung der Formel



worin R_2 , R_3 , Z_1 und Z_2 wie oben definiert sind und Hal
ein Halogenatom bedeutet, mit einem Alkoholat bzw. Phenolat
der Formel MOR_1 , worin R_1 wie oben definiert ist und M
ein Alkalimetallatom bedeutet, umsetzt.

In der Diazoniumverbindung der Formel (VII) bedeutet
das Anion Y vorzugsweise ein Halogen-, wie Chlorid- oder
Bromidion oder ein Sulfat- oder Tetrafluoroboration.

In beiden vorstehend genannten Verfahren kann der
oxidative Ringschluss nach an sich bekannten Verfahren durch-

030031/0696

geführt werden, wie z.B. in der US-Patentschrift 2,543,333 beschrieben. Es kommen die verschiedensten Oxidationsmittel in Betracht, so z.B. Chromsäure, Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer-(II)-sulfat. In sauren Lösungsmitteln, z.B. wässriger Essigsäure werden vorzugsweise Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat und in basischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin-Wassergemischen, vorzugsweise Kaliumferricyanid verwendet. Der oxidative Ringschluss wird vorzugsweise mit Kupfer-(II)-sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt. Die Oxydation mit Kupfer-(II)-salzen, wie Kupfer-(II)-sulfat oder -chlorid lässt sich mit Vorteil auch in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsalzen, wie Mono- oder Di-alkanolaminen durchführen. Die Kupplung einer Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel (VI) bzw. (IX) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -10 bis 20° C, vorzugsweise von 0 bis 10° C vorgenommen. Der oxidative Ringschluss wird bei einer Temperatur von 70 bis 100° C, vorzugsweise 90 bis 100° C bewirkt.

Die als Kupplungskomponenten verwendeten Aminoverbindungen der Formel (VI) sind aus der Literatur bekannt bzw. können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Siehe dazu J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951), 2864, J. Chem. Soc. 1962, 3172, Chem. Pharm. Bull. Japan 13 (1965), 557.

Die als Kupplungskomponenten verwendeten Amino-pyrimidone der Formel (IX) sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden (vgl. z.B. J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951), 2864) hergestellt werden.

Wird der zweite oben beschriebene Reaktionsweg durchgeführt, so erfolgt die Halogenierung der Azoverbindung der Formel (X) nach an sich bekannten Methoden (vgl. z.B. J. Chem. Soc. 1968, 2076). Es können die verschiedensten Halogenierungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (X) chloriert. Dazu behandelt man letztere beispielsweise mit einem Phosphoroxyhalogenid allein oder in Gegenwart einer tertiären organischen Base, beispielsweise in Gegenwart eines N,N-Dialkylanilins, eines Trialkylamins oder von Pyridin, oder in Gegenwart eines Phosphorpentahalogenids. Letzteres kann auch allein als Chlorierungsmittel verwendet werden. Als Halogenierungsmittel kommen auch Thionylhalogenide, vorzugsweise Thionylchlorid, beispielsweise in Dimethylformamid als Lösungsmittel in Frage.

Die Ueberführung der halogenierten Verbindungen der Formel (XI) in Verbindungen der Formel (I) erfolgt ebenfalls nach an sich bekannten Methoden. (vgl. z.B. J. Org. Chem. 27 (1962), 4518). Dazu löst man beispielsweise ein Alkalimetall, z.B. Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium, in einem Ueberschuss des entsprechenden Alkohols und behandelt mit dem so erhaltenen Alkoholat der Formel MOR_1 eine Verbindung der Formel (XI).

In der eben beschriebenen Weise können auch die Ausgangsverbindungen der Formel (VI) aus den entsprechenden 2,4-Diaminopyrimid-6-onen durch Halogenierung der letzteren und Umsetzung der so erhaltenen Halogenverbindungen mit einem entsprechenden Alkoholat der Formel MOR_1 erhalten werden.

Die Diazoniumsalze der Formel (VII) können in üblicher Weise durch Diazotierung der entsprechenden Aniline

15010

22

3001424

- 11 -

erhalten werden. Diese Aniline sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. aus Chlornitrobenzolen durch Umsetzung mit einem geeigneten Alkohol und anschließende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

Die vorstehend definierten neuen Verbindungen zeigen in gelöstem oder feinverteiltem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organischen Materialien enthalten, verwendet werden.

Hierfür seien beispielsweise, ohne dass durch die nachfolgende Uebersicht irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt:

- I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien:
 - a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d.h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte oder durch Modifizierung reaktionsfähiger Gruppen erhaltene Produkte, beispielsweise Polymerisate auf

030031/0696

Basis von α, β -ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten solcher Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z.B. Acrylestern, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Aethylen, Propylen, Styrole oder Diene, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z.B. Vinylchlorid, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid),

b) Polymerisationsprodukte die durch Ringöffnung erhältlich sind, z.B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Polymere, die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind, wie Polyäther oder Polyacetale,

c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wie beispielsweise Polyester, insbesondere gesättigte (z.B. Aethylen-glykolterephthalsäure-Polyester) oder ungesättigte (z.B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alkohole, wie z.B. Alkydharze) Polyester, Polyamide (z.B. Hexamethylen-diamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, deren Vorkondensate und Analoga, Polycarbonate, Silikone,

15 01 0

- 24 -

24

3001424

d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxidharze.

II. Halbsynthetische organische Materialien, z.B. Celluloseester verschiedener Veresterungsgrade (sogenanntes 2 1/2-Acetat, Triacetat) oder Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Baumwolle, Wolle, Leinen, Seide, natürliche Lackharze, Stärke, Casein.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Sie können andererseits in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d.h. beispielsweise als vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Platten, Profile, Spritzgussformlinge, verschiedenartige Werkstücke, Schnitzel, Granulate oder Schaumstoffe, ferner als vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Ueberzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder als vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper

030031/0698

wie Fäden, Fasern, Flocken, Drähte. Die besagten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten homogenen oder inhomogenen Verteilungsformen, wie z.B. als Pulver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, Pasten oder Wachse vorliegen.

Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden (verstreckt oder unverstreckt), Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde oder als textile Gewebe oder textile Verbundstoffe, Gewirke sowie als Papiere, Pappen oder Papiermassen vorliegen.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt u.a. Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu. Sofern Fasern, welche als Stapelfasern oder Endlosfäden, in Form von Strangen, Geweben, Gewirken, Vliesen, beflockten Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können, erfindungsgemäss optisch aufzuhellen sind, geschieht dies mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die betreffenden Verbindungen in feinverteilter Form (Suspensionen, sogenannten Mikrodispersionen, gegebenenfalls Lösungen) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weitere Hilfsmittel zugesetzt werden.

In Abhängigkeit vom verwendeten Aufheller-Verbindungstyp kann es sich als vorteilhaft erweisen, in neutralem oder alkalischem oder saurem Bade zu arbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C), durchgeführt. Für die erfindungsgemässe Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Ausziehfärbeverfahren in Färbemaschinen) praktiziert wird.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können ferner den Materialien vor oder während deren Vorformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien (z.B. Einwalzen in Polyvinylchlorid in der Hitze) oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzgussmasse beifügen.

Sofern die Formgebung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien durch Spinnverfahren bzw. über Spinnmassen erfolgt, können die optischen Aufheller nach folgenden Verfahren appliziert werden:

- Zugabe zu den Ausgangssubstanzen (z.B. Monomeren) oder Zwischenprodukten (z.B. Vorkondensaten, Praepolymeren), d.h. vor oder während der Polymerisation, Polykonden-

sation oder Polyaddition,

- Aufpudern auf Polymerisatschnitzel oder Granulate für Spinnmassen,
- Badfärbung von Polymerisatschnitzeln oder Granulaten für Spinnmassen,
- Dosierte Zugabe zu Spinnschmelzen oder Spinnlösungen,
- Applikation auf Spinnkabel vor dem Verstrecken.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können beispielsweise auch in folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden:

- a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z.B. Weisspigmenten) oder als Zusatz zu Färbebädern, Druck-, Aetz- oder Reservepasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Aetzdrucken,
- b) in Mischungen mit sogenannten "Carriern", Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),
- c) in Mischung mit Vernetzern, Appreturmitteln (z.B. Stärke oder synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzausrüstungen (z.B. Knitterfest-Ausrüstungen wie "wash-and-wear", "permanent-press", "no-iron"), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablöse ("anti-soiling")- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobiellen Ausrüstungen,

- d) Einarbeiten der optischen Aufhellmittel in polymere Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelöster oder dispergierter Form für Anwendung z.B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder,
- e) als Zusätze zu sogenannten "master batches",
- f) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z.B. Aspektverbesserung von Seifen, Waschmitteln, Pigmenten)
- g) in Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen,
- h) in Spinnbadpräparationen, d.h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser.

Wird das Aufhellverfahren mit Textil-Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so kann die kombinierte Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hilfe

entsprechender beständiger Präparate erfolgen, welche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass der gewünschte Aufhelleffekt erreicht wird.

In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische (z.B. Hitze) oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen. So verfährt man beispielsweise bei der optischen Aufhellung einer Reihe von Faser-substraten, z.B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemässen Aufhellern zweckmässig in der Weise, dass man diese Fasern mit den wässerigen Dispersionen (gegebenenfalls auch Lösungen) der Aufhellmittel bei Temperaturen unter 75°C , z.B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es ich im allgemeinen empfiehlt, dass Fasermaterial vorher noch bei mässig erhöhter Temperatur, z.B. bei mindestens 60°C bis etwa 130°C zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C , beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt

oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z.B. solchen von 0,0001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent und gegebenenfalls bis zu etwa 2 Gewichtsprozent zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,0005 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

Aus verschiedenen Gründen ist es oft zweckmässig, die Aufheller nicht als solche, d.h. rein einzusetzen, sondern vermischt mit den verschiedensten Hilfs- und Couplermitteln, wie z.B. wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Alkalimetallphosphaten, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat und Natrium- oder Kaliumtripolyphosphate oder Alkalimetallsilicaten.

Die neuen optischen Aufhellmittel eignen sich auch besonders als Zusätze für Waschbäder oder zu Gewerbe- und Haushaltwaschmitteln, wobei sie in verschiedener Weise zugesetzt werden können. Zu Waschbädern werden sie zweckmässig in Form ihrer Lösungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder auch in feiner Verteilung als wässrige

030031/0696

BAD ORIGINAL

Dispersionen zugegeben. Zu Haushalt- oder gewerblichen Waschmitteln werden sie vorteilhaft in irgend einer Phase des Herstellungsprozesses der Waschmittel, z.B. der sogenannten "slurry" vor dem Zerstäuben dem Waschpulver oder bei der Vorbereitung flüssiger Waschmittelkombinationen, zugesetzt. Die Zugabe kann sowohl in Form einer Lösung oder Dispersion in Wasser oder anderen Lösungsmitteln als auch ohne Hilfsmittel als trockenes Aufhellerpulver erfolgen. Man kann die Aufhellmittel beispielsweise mit den waschaktiven Substanzen vermischen, verkneten oder vermahlen und so dem fertigen Waschpulver zumischen. Sie können jedoch auch gelöst oder vordispersiert auf das fertige Waschmittel aufgesprüht werden.

Als Waschmittel kommen die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettaalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw., in Frage. Als Aufbaustoffe, sogenannte "Builders", kommen z.B. Alkalipoly- und -polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere "Soilrepositionsinhibitoren", ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Alkaliborate, Alkaliper-

borate, Nitrilotriessigsäure, Aethylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein:

antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme und Farbstoffe.

Die neuen optischen Aufheller haben den besonderen Vorteil, dass sie auch bei Gegenwart von Aktivchlorspendern, wie z.B. Hypochlorit, wirksam sind und ohne wesentliche Einbusse der Effekte in Waschbädern mit nichtionogenen Waschmitteln, z.B. Alkylphenolpolyglykoläthern, verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden in Mengen von 0,005 - 1% oder mehr, bezogen auf das Gewicht des flüssigen oder pulverförmigen, fertigen Waschmittels, zugesetzt. Waschflotten, die die angegebenen Mengen der beanspruchten optischen Aufheller enthalten, verleihen beim Waschen von Textilien aus Cellulosefasern, Polyamidfasern, hochveredelten Cellulosefasern, Polyesterfasern, Wolle etc. einen brillanten Aspekt am Tageslicht.

Die Waschbehandlung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt:

Die angegebenen Textilien werden während 1 bis 30 Minuten bei 20 bis 100°C in einem Waschbad behandelt, das 1

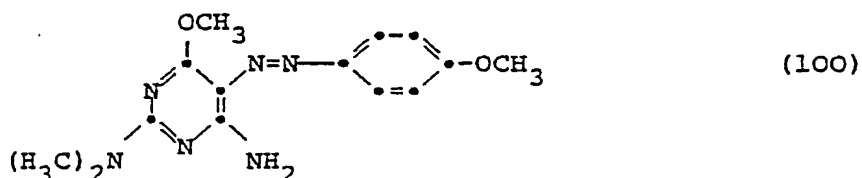
bis 10 g/kg eines aufgebauten, zusammengesetzten Waschmittels und 0,05 bis 1%, bezogen auf das Waschmittelgewicht, der beanspruchten Aufhellmittel enthält. Das Flottenverhältnis kann 1:3 bis 1:50 betragen. Nach dem Waschen wird wie üblich gespült und getrocknet. Das Waschbad kann als Bleichzusatz 0,2 g/l Aktivchlor (z.B. als Hypochlorit) oder 0,1 bis 2 g/l Natriumperborat enthalten.

In den Beispielen sind Teile, soweit nicht anders angegeben, immer Gewichtsteile und Prozente immer Gewichtsprozent. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert.

030031/0696

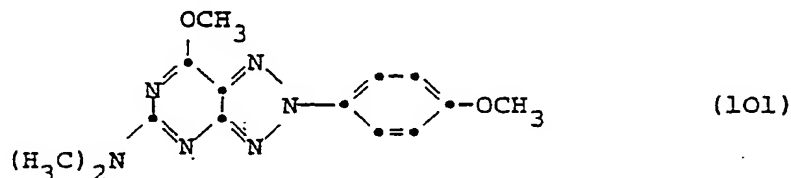
BAD ORIGINAL

Beispiel 1 : 3,7 g p-Anisidin werden in 15 ml Wasser und 7,5 g konzentrierter Salzsäure verrührt, auf 0 bis 5° C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 2,1 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser versetzt. Danach wird weitere 30 Minuten bei 0 bis 5° C gerührt und die Lösung bei 0 bis 5° C zu einer auf 0° C vorgekühlten Lösung von 5,05 g 4-Amino-2-dimethylamino-6-methoxypyrimidin in 20 ml Pyridin getropft, wobei die Temperatur 10° C nicht übersteigen darf. Nach beendigem Zulauf rührt man die erhaltene Suspension 4 Stunden ohne Kühlung weiter und kühlt danach auf 5° C ab. Das entstandene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 80° C getrocknet. Man erhält 8,6 g (95% der Theorie) des gelben Azokörpers der Formel



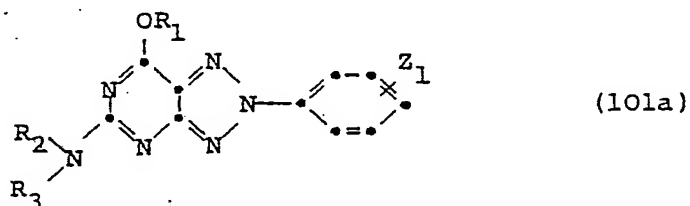
vom Schmelzpunkt 188 bis 193° C.

8,6 g der erhaltenen Azoverbindung werden unter Rühren bei 70° C in 80 ml Pyridin gelöst und bei 65 bis 70° C mit einer Lösung von 17,7 g Kupfer-(II)-sulfat-pentahydrat in 80 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird anschließend 6 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 0° C abgekühlt, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei 80° C im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus Toluol unter Behandlung mit Bleicherde werden 6,5 g (76 % der Theorie) der Verbindung der Formel



als schwach gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 206,5 bis 208° C erhalten.

Wie vorstehend beschrieben werden unter Verwendung der entsprechenden 4-Amino-2-dialkylamino-6-oxypyrimidine und gegebenenfalls substituierten Aniline als Ausgangsmaterialien die in der Tabelle 1 angeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.


Tabelle 1

Nr.	R ₂	R ₃	R ₁	Z ₁	Schmelzpunkt in °C
102	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	205,5-206,5
103	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	196 - 197
104	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	241 - 244
105	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-Cl	194 - 195
106	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	144 - 145
107	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-CH ₂ CH ₃	131 - 132
108	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CH ₂ CH ₃	206 - 207
109	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-OCH ₃	182,5 - 183,5
110	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH ₃	209 - 210
111	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	134 - 135
112	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH=CH ₂	173 - 174
113	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH ₂ OH	218 - 219
114	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-OC(CH ₃) ₃	145 - 146
115	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	179 - 180
116		CH ₃	CH ₃	H	163 - 165

030031/0696

BAD ORIGINAL

Tabelle 1

Nr.	R ₂	R ₃	R ₁	Z ₁	Schmelzpunkt in °C
117			CH ₃	4-CH ₃	214 - 216
118			CH ₃	4-OCH ₃	188 - 191
119	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	4-CH ₃	224 - 225
120	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4-CH ₃	175 - 176
121	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	4-OCH ₃	174 - 176
122	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4-OCH ₃	166 - 167
123	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	182,5 - 183,5
124	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	4-OCH ₃	202,5 - 204,5

Das zur Herstellung der Verbindungen (116) bis (118) benötigte 4-Amino-6-methoxy-2-morpholinopyrimidin wird wie folgt hergestellt:

60,46 g 4-Amino-6-chlor-2-morpholinopyrimidin (beschrieben in Chem.Pharm.Bull. 13, 557) werden in 190 ml 1,2-Dimethoxyäthan suspendiert und mit 35,4 g Natrium-methylat versetzt. Anschliessend wird die Suspension 22 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 20° C abgekühlt, mit 180 ml Wasser versetzt und das ausgefallene Produkt abgenutscht und unter Vakuum bei 80° C getrocknet. Man erhält 39,1 g (66 % der Theorie) des 4-Amino-6-methoxy-2-morpholino-pyrimidins mit einem Schmelzpunkt von 162 bis 164° C.

Das zur Herstellung der Verbindungen (120) und (122) benötigte 4-Amino-2-dimethylamino-6-(2-methoxyäthoxy)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

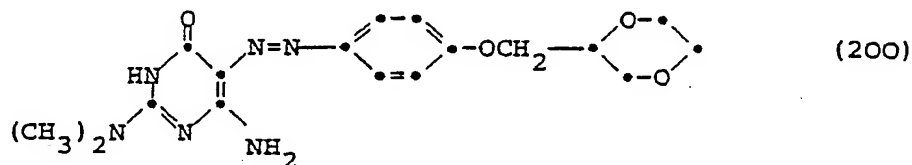
3,22 g Natrium werden unter gutem Rühren bei 20° C in 200 ml Methylcellosolve gelöst und die erhaltene Lösung mit 24,0 g 4-Amino-6-chlor-2-dimethylaminopyrimidin (bekannt aus J. Chem. Soc. 1952, 1532) versetzt. Anschließend wird das Gemisch 36 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 20° C abgekühlt, das ausgefallene Natriumchlorid abgenutscht und die Mutterlauge zur Trockene eingedampft. Das gewünschte Produkt erhält man in quantitativer Ausbeute mit einem Schmelzpunkt von 78 bis 80° C.

Das zur Herstellung der Verbindungen (123) und (124) benötigte 4-Amino-2-dimethylamino-6-phenoxy-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

10,0 g 4-Amino-6-chlor-2-dimethylaminopyrimidin und 12,0 g Kaliumcarbonat werden unter gutem Rühren in 80,0 g Phenol auf 150 bis 160° C erhitzt. Die klare Schmelze wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt und dann auf 3000 ml einer 5%igen Kaliumhydroxyd-Lösung gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 12,3 g (92 % der Theorie) des gewünschten Produktes, das bei 110 bis 111° C schmilzt.

Beispiel 2 : 15,7 g (p-Aminophenoxy)methyl-1,4-dioxan werden in 19,0 g konzentrierter Salzsäure und 40 ml Wasser gelöst, auf 0 bis 5° C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 5,3 g Natriumnitrit in 12 ml Wasser analog Beispiel 1 diazotiert. 15,4 g 6-Amino-2-dimethylaminopyrimidin-4-on werden in 50 ml Pyridin suspendiert, auf 0° C abgekühlt und bei 0 bis 10° C mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Nach drei-

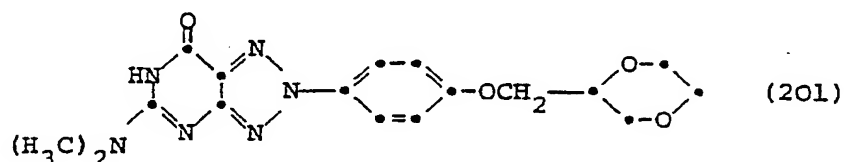
stündigem Rühren bei 0 bis 5° C wird 18 Stunden bei 20° C gerührt, die orangefarbene Azoverbindung der Formel



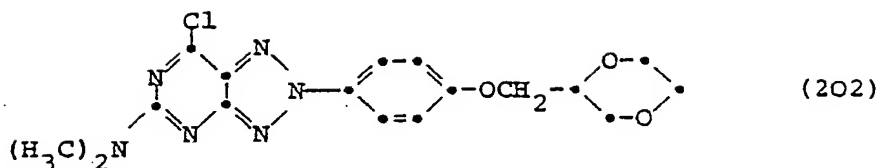
abgenutscht und im Vakuum bei 70° C getrocknet.

Die erhaltene Azoverbindung wird nun in 300 ml Pyridin bei 60° C suspendiert und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 46,8 g Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat in 300 ml Wasser versetzt. Anschliessend wird 18 Stunden bei 90 bis 100° C gerührt. Aus der dunklen Suspension wird nun das Pyridin durch Wasserdampfdestillation entfernt.

Nach dem Abkühlen wird abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70° C getrocknet. Man erhält 22,8 g (81 % der Theorie) des Triazolpyrimidons der Formel

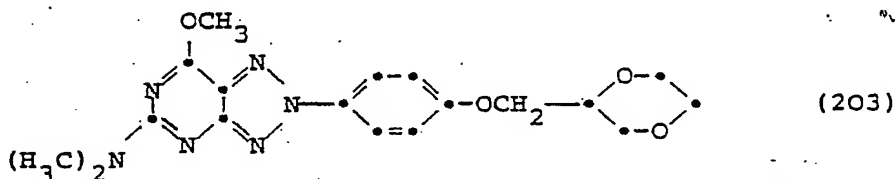


22,8 g dieser Verbindung werden in 200 ml Phosphoroxychlorid langsam auf Rückflusstemperatur erhitzt und anschliessend 4 Stunden gerührt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wird nun unter Vakuum abdestilliert, der Rückstand auf Wasser gegossen und durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak auf pH 4 gestellt. Die ausgefallenen gelbgrünen Kristalle werden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70° C getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol erhält man 14,6 g (61 % der Theorie) der Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 178 bis 179° C.

7,2 g dieser Verbindung werden zusammen mit 2,1 g Natriummethylat in 200 ml 1,2-Dimethoxyäthan 22 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Ligroin unter Behandlung mit Bleicherde erhält man 1,9 g (27 % der Theorie) der Verbindung der Formel



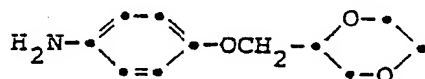
mit einem Schmelzpunkt von 180 bis 182° C.

Das als Ausgangsprodukt verwendete (p-Aminophenoxy)-methyl-1,4-dioxan wird wie folgt hergestellt:

46,2 g Eisenspäne, 46 ml Wasser und 9 ml Eisessig werden 30 Minuten bei 95° C verrührt. Nun werden 150 ml Cyclohexanon zugegeben und, wenn die Temperatur wieder 95° C erreicht hat, werden 36,8 g (p-Nitrophenoxy)-methyl-1,4-dioxan (bekannt aus dem britischen Patent 749,713) portionsweise eingetragen.

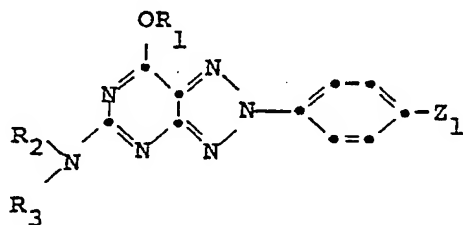
Anschliessend wird 3 1/2 Stunden bei 95° C gerührt, 9,0 g Natriumcarbonat portionsweise zugegeben, heiss filtriert, der Rückstand mit Cyclohexanon nachgewaschen und das Filtrat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Abkühlung fällt das Produkt in Form weisser Kristalle aus,

die von einem dunklen Oel abgetrennt und aus Wasser unter Behandlung mit Tierkohle umkristallisiert werden. Nach der Trocknung unter Vakuum bei 60° C erhält man 16,3 g (51% der Theorie) (p-Aminophenoxy)methyl-1,4-dioxan der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 86 bis 87° C.



Wie vorstehend beschrieben werden unter Verwendung der entsprechenden gegebenenfalls substituierten 6-Amino-2-dialkylamino-pyrimid-4-one, Aniline und Natriumalkoholate als Ausgangsmaterialien die in der Tabelle 2 angeführten Verbindungen der Formel



(204)

hergestellt .

Tabelle 2

Nr.	R ₂	R ₃	R ₁	Z ₁	Schmelzpunkt in °C
205	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	131 - 133
206	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	CH ₃	128 - 129
207	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	OCH ₃	116 - 118
208			CH ₃	H	171,5 - 173
209			CH ₃	OCH ₃	188 - 189,5

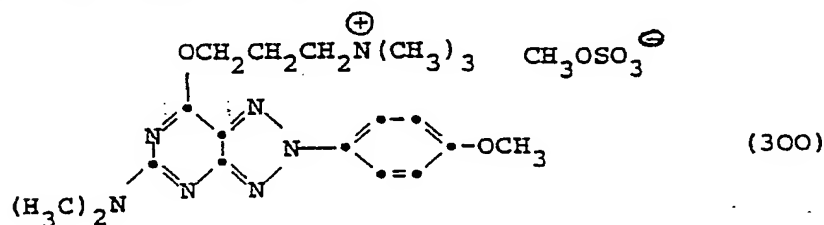
Das zur Herstellung der Verbindungen (205) und (206) benötigte 6-Amino-2-diäthylamino-pyrimid-4-on wird wie folgt hergestellt:

31,0 g 1,1-Diäthylguanidinhydrochlorid werden in 70 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 11,6 g Natriummethylat in 70 ml Methanol versetzt. Nun wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und 20,2 g Cyanessigsäuremethylester zugetropft. Anschliessend wird 23 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 20° C abgekühlt, die Lösung durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf pH 7 gestellt und eingeeengt. Nach zweimaliger Umkristallisation des Rückstandes aus Isopropanol/Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man 26,5 g (71 % der Theorie) des gewünschten Pyrimidons mit einem Schmelzpunkt von 144 bis 147° C.

Analog erhält man, ausgehend von 1-Piperidinocarboxamidinsulfat, das zur Herstellung der Verbindungen (208) und (209) benötigte 6-Amino-2-piperidino-pyrimid-4-on mit einem Schmelzpunkt von 205° C.

Beispiel 3: 1,9 g der Verbindung (207) werden in 50 ml Toluol bei 30° C gelöst, 0,76 g Dimethylsulfat zugeben und 18 Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei sich ein dicker Brei bildet.

Nach Abkühlung auf 20° C wird abgenutscht, mit Toluol nachgewaschen und das feuchte Nutschgut aus Aethanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Nach der Trocknung unter Vakuum bei 70° C erhält man 2,0 g (80 % der Theorie) der Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 223 bis 224° C.

Beispiel 4: Ein 5 g schweres Stück Polyester-Stapelgewebe wird bei 40° C in 100 ml eines wässrigen Bades gegeben, das 0,01 g des Aufhellers der Formel (102) sowie 0,1 g eines Fettalkoholpolyglykoläthers enthält. Das Bad wird nun innerhalb von 30 Minuten auf 120° C erhitzt, 30 Minuten lang bei dieser Temperatur belassen und anschliessend innerhalb von 15 Minuten auf 40° C abgekühlt. Die vorstehend beschriebene Behandlung wird in einem üblichen Färbeapparat durchgeführt. Zur Nachbehandlung wird das Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem deionisiertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgt bei 180 bis 190° C. Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 5: Ein 5 g schweres Celluloseacetatgewebe wird bei 40° C zu 100 ml eines wässrigen Bades gegeben, das 0,005 g des Aufhellers der Formel (101), 0,1 g eines

Fettalkoholpolyglykoläthers und 0,05 ml 80%ige Essigsäure enthält. Die Behandlung erfolgt in einem üblichen Färbeapparat. Das Bad wird nun innerhalb von 30 Minuten auf 80° C erhitzt, weitere 30 Minuten bei 80° C gehalten und anschliessend innerhalb von 15 Minuten auf 40° C abgekühlt. Zur Nachbehandlung wird das Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem deionisiertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgt bei 150 bis 170° C. Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 6: Ein 5 g schweres Polyacrylnitrilfasergewebe wird bei 40°C in 100 ml eines wässrigen Bades gegeben, das 0,01 g des Aufhellers der Formel (101), 0,1 g eines Fettalkoholpolyglykoläthers, 0,4 g Natriumchlorit 50% und 0,15 ml Ameisensäure 85% enthält. Die Behandlung erfolgt in einem üblichen Färbeapparat. Das Bad wird innerhalb von 30 Minuten auf 97° C erhitzt, weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschliessend innerhalb von 15 Minuten auf 40° C abgekühlt. Zur Nachbehandlung wird das Textilgut während 30 Sekunden in fliessendem deionisiertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgt bei 160° C. Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 7: Ein 5 g schweres Gewebestück aus Polyamid-Webtricot wird bei 40°C zu 100 ml eines wässrigen Bades gegeben, das 0,01 g des Aufhellers der Formel (101), 0,3 g mit 40% $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ stabilisiertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie 0,1 ml Essigsäure 80% enthält. Die Behandlung erfolgt in einem üblichen Färbeapparat. Das Bad wird nun innerhalb von 30 Minuten auf 97° C erhitzt, weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschliessend innerhalb von 30 Minuten auf 40° C abgekühlt. Zur Nachbehandlung wird das Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem deionisiertem Wasser gespült.

Die Trocknung erfolgt bei 180° C. Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 8: Man foulardiert bei Raumtemperatur ein Stück Polyamid-Webtricot mit einer wässrigen Flotte, die pro Liter 0,2 g des Aufhellers der Formel (101), 2 g mittel- bis hochmolekulare Polyphosphate, 15 g eines Polyoxyäthylens mit einem Molgewicht von ungefähr 600 sowie 5 ml Essigsäure 80% enthält. Der Abquetscheffekt beträgt 110%. Anschliessend wird 40 Sekunden lang bei 190° C thermofixiert. Das so behandelte Gewebe weist einen hohen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 9: Polyamidfasergewebe wird im Flottenverhältnis 1:20 während 15 Minuten in einer 55° C warmen Flotte gewaschen, die pro Liter 4 g eines Waschpulvers der folgenden Zusammensetzung enthält:

0,2 %	des Aufhellers der Formel (112)
15,7 %	Alkylarylsulfonat
3,7 %	Fettalkoholsulfat
2,7 %	Kokossäuremonoäthanolamid
39,0 %	Natrium-tripolyphosphat
4 %	Natriumsilikat
2 %	Magnesiumsilikat
1 %	Carboxymethylcellulose
0,5 %	EDTA (Natriumsalz)
ad 100 %	Natriumsulfat und Wasser

Die Flotte enthält ausserdem 0,25 g aktives Chlor (Javellauge) .

Nach dem Spülen und Trocknen weist das Polyamidgewebe einen schönen Aufhelleffekt auf.

Beispiel 10: 1000 g Polyestergranulat vom Typ Aethylen-glykolterephthalat , enthaltend 0,5 % TiO_2 (Anatastyp), werden mit 0,5 g einer Verbindung der Formel (113) in einem Rhönradmischer gemischt und das so behandelte Granulat in einer Extruderspinnanlage bei 280°C zu einem Multifilament versponnen. Die entstandenen Fäden zeigen einen ausgezeichneten Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit.

Beispiel 11: Eine innige Mischung aus 65 Teilen Polyvinylchlorid (Suspensionstyp) , 32 Teilen Dioctylphthalat, 3 Teilen eines epoxydierten Soyabohnenöls, 1,5 Teilen Stabilisator, 0,5 Teilen Co-Stabilisator, 5 Teilen TiO_2 (Rutiltyp) und 0,05 Teilen einer Verbindung der Formel (122) werden auf einen Kalandar bei 150°C zu einer Folie ausgewalzt. Die erhaltene Folie weist einen starken Aufhelleffekt von guter Lichtechtheit auf.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

2000-01-15 10:00 AM

This Page Blank (uspto)